

基于 Ag/g-C₃N₄ 纳米酶检测牛奶中过氧化氢

朱雁风 王松楠

(河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471000)

摘要: [目的] 构建一种快速检测 H₂O₂ 的比色分析方法, 用于检测牛奶中 H₂O₂。[方法] 通过还原法将纳米 Ag 负载在 g-C₃N₄ 纳米片材料表面, 制备出一种新型复合纳米酶材料 Ag/g-C₃N₄。采用 X-射线衍射、透射电子显微镜对其结构和形貌进行表征。优化了 Ag/g-C₃N₄ 催化 TMB-H₂O₂ 显色反应条件, 进行了催化机理和稳态动力学分析。[结果] Ag/g-C₃N₄ 材料具有良好的类过氧化物酶活性, 酶催化反应遵循 Michaelis-Menten 动力学模型。比色检测体系最佳检测 H₂O₂ 范围为 10~50 μmol/L, 检出限为 0.05 μmol/L。将该方法用于实际牛奶中 H₂O₂ 检测时, 回收率为 99.47%~102.83%。[结论] 试验构建的比色分析方法制备简单, 成本低, 灵敏度高, 有良好的操作性和实用性。

关键词: Ag/g-C₃N₄; 纳米酶; 比色分析; H₂O₂

Detection for hydrogen peroxide in milk by the nanozyme based on Ag/g-C₃N₄

ZHU Yanfeng WANG Songnan

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang, Henan 471000, China)

Abstract: [Objective] To develop a colorimetric analysis method for the rapid detection of H₂O₂ in milk. [Methods] A novel composite nanozyme material, Ag/g-C₃N₄, is synthesized by loading nano-Ag on the surface of g-C₃N₄ nanosheets via a reduction method. The structure and morphology of the material are characterized by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The catalytic conditions for the TMB-H₂O₂ colorimetric reaction are optimized, and catalytic mechanisms and steady-state kinetics are analyzed. [Results] The Ag/g-C₃N₄ material exhibits good peroxidase-like activity, and the enzyme-catalyzed reaction follows the Michaelis-Menten kinetic model. The optimal detection range for H₂O₂ in the colorimetric system is 10~50 μmol/L, with a detection limit of 0.05 μmol/L. When applied to detect H₂O₂ in real milk samples, the recovery rate is between 99.47% and 102.83%. [Conclusion] The developed colorimetric analysis method is simple to prepare, cost-effective, highly sensitive, and demonstrates good operability and practicality.

Keywords: Ag/g-C₃N₄; nanozyme; colorimetric analysis; H₂O₂

过氧化氢(H₂O₂)水溶液也称双氧水,不仅具有高效消毒、漂白、防腐等作用,而且环保、无毒、刺激小,被广泛应用在食品加工、医疗等领域。但是过量添加或不当使用 H₂O₂ 会使其通过残留在食品上,进而进入人体引发各种疾病^[1]。根据《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》(GB 2760—2024)的规定,在牛奶中 H₂O₂ 最大残留量不得超过 0.5 mg/L^[2]。目前,检测 H₂O₂ 含量的方法主要有滴定分析法、电化学法、荧光法、比色法等^[3]。滴定分析法

不涉及昂贵仪器,主要有高锰酸钾法和碘量法,高锰酸钾法因有副反应会导致测量偏差,碘量法的试剂易挥发且测量范围窄^[4]。电化学法使用仪器简单、检测灵敏度高且高效,但是存在检测结果重复性差且对操作人员要求高的不足^[5]。荧光法又分为直接法、间接法和补体结合法,直接法敏感性较差,间接法和补体结合法的操作复杂,而且大多荧光材料具有潜在毒性。比色法不需要昂贵仪器,而且具有灵敏度高、快速、可视化等优点,备受研究学

基金项目: 河南省科技攻关计划项目(编号:222102230033);河南科技大学实验技术开发项目(编号:SY2425040)

通信作者: 朱雁风(1984—),男,河南科技大学实验师,硕士。E-mail: zyf2273@163.com

收稿日期: 2024-12-27 **改回日期:** 2025-08-02

引用格式: 朱雁风,王松楠. 基于 Ag/g-C₃N₄ 纳米酶检测牛奶中过氧化氢[J]. 食品与机械, 2025, 41(10): 27-33.

Citation: ZHU Yanfeng, WANG Songnan. Detection for hydrogen peroxide in milk by the nanozyme based on Ag/g-C₃N₄[J]. Food & Machinery, 2025, 41(10): 27-33.

者的青睐。

比色法检测 H_2O_2 , 原理是利用酶催化 H_2O_2 氧化显色底物, 产生颜色变化。传统比色法使用的天然酶存在易变性、成本高、贮藏条件严格等缺点, 亟须探索新的人工模拟酶来代替天然酶^[6-7]。自从 2007 年发现纳米 Fe_3O_4 具有类过氧化物酶性质后, 被报道的具有类酶活性的纳米材料逐渐增多, 此类材料称为纳米酶^[8]。与传统的天然酶相比, 纳米酶不仅具有制备成本低、稳定性好的优点, 而且兼具纳米材料自身比表面积大、易修饰等特性, 成为替代天然酶的最佳材料^[9-10]。目前, 具有纳米酶性质的材料包括贵金属、金属氧化物、金属硫化物和碳量子点等^[11]。

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料结构独特, 不仅具有类石墨层状堆积结构, 还具有 sp^2 杂化 π 共轭电子带结构, 同时具有优异的光学性能和生物相容性、高化学稳定性、巨大的比表面积、合成简单等优点, 被广泛应用于光催化和分析测试领域^[12]。近年来, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料作为纳米酶不断被报道, 但是其酶活性远远达不到替代天然酶的程度, 如何提高催化活性成为研究热点。纳米复合材料的协同作用和稳定自由基的能力已被公认为提高人造酶催化活性的有效途径。盖瑞杰^[13]制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, 利用其酶活性来检测 H_2O_2 , 检出限为 $0.4 \mu\text{mol/L}$ 。王丽星^[14]利用纳米金合成出 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{AuNPs}$ 纳米酶, 成功用来检测葡萄糖。王逸田等^[15]利用纳米钯负载到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上, 利用其酶活性检测谷胱甘肽。

相比于其他贵金属纳米粒子, 纳米 Ag 具有消光系数高、良好的导电性能和催化性能、合成成本低等特点, 受到分析检测领域的青睐, 然而纳米 Ag 的缺点是在水中稳定性较差, 比较容易团聚, 降低其性能^[16-17]。研究拟将纳米 Ag 分散在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片表面, 制备 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料, 以期构建一种快速灵敏的比色检测 H_2O_2 的技术, 为牛奶及相关食品中 H_2O_2 的快速检测提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

紫外可见分光光度计: Gary-60 型, 安捷伦科技有限公司;

分析天平: FA2204B 型, 上海精科天美科学仪器有限公司;

离心机: H1650 型, 湖南湘仪实验仪器有限公司;

超声波清洗机: SY-5211 型, 上海声彦超声波仪器有限公司;

箱式电阻炉: SGM036/14A 型, 洛阳市西格马炉业有限公司;

X 射线衍射仪: D/max2500C 型, 日本理学株式会社;

透射电子电镜: JEM-2100 型, 日本电子光学有限公司;

三聚氰胺: 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

硝酸银: 分析纯, 上海精细化工研究所;

3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB): 分析纯, 天津华盛化学试剂公司;

柠檬酸钠、过氧化氢、醋酸、醋酸钠: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

试验用水均为高纯去离子水(电阻率 $18.25 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.2 方法

1.2.1 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片制备 采用热缩聚法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料^[10], 再采用超声剥离法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。称取 50 mg 块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料, 纯水作为介质, 在功率 0.3 kW, 频率 40 kHz 超声仪中进行超声 20 h。超声得到的分散液离心分离(8 000 r/min, 5 min), 去除未剥离的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料, 得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。

1.2.2 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料制备 称取 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片 90 mg 于 100 mL 烧杯中, 加入 50 mL 超纯水, 超声分散 20 min; 再将 50 μL 的硝酸银溶液(Ag 含量 10 mg)加入烧杯中, 加入适量稳定剂柠檬酸钠, 搅拌 20 min, 然后边搅拌边加入新配制的还原剂 50 μL 0.5 g/mL 硼氢化钠溶液, 继续搅拌 2 h。最后将产物离心分离(10 000 r/min, 10 min), 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥。

1.2.3 类过氧化物酶活性 将 40 $\mu\text{g/mL}$ 的 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 溶液加入到含有 0.5 mmol/L 的 TMB 溶液和 5 mmol/L 的 H_2O_2 的 HAc-NaAc 缓冲溶液(0.2 mol/L, pH 4.0)中, 设定试验温度, 反应 20 min。反应结束后离心分离(8 000 r/min, 5 min), 取上清液到比色皿中, 采用紫外可见分光光度计测量 652 nm 处的吸收光谱。

1.2.4 H_2O_2 浓度测定 通过优化反应条件后, 将 2 830 μL pH 为 4.0 的 0.2 mol/L 的 HAc-NaAc 缓冲溶液、60 μL 40 $\mu\text{g/mL}$ $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 溶液、60 μL 0.6 mmol/L 的 TMB 溶液及 50 μL 标准 H_2O_2 溶液(浓度分别为 10, 20, 30, 40, 50 $\mu\text{mol/L}$)依次加入离心管中, 配成 3 mL 反应体系。将离心管于 30 $^{\circ}\text{C}$ 水浴 30 min 后, 紫外可见分光光度计扫描模式测定 400~800 nm 的吸收光谱, 平行测定 3 次。

1.2.5 实际样品测定 选取市售牛奶作为检测对象, 首先在试管中量取 10 mL 牛奶, 加入 1 mL HAc-NaAc 缓冲溶液使其沉降, 离心分离, 将上清液收集备用。然后配制不同浓度的 H_2O_2 标准溶液, 将一定量 H_2O_2 标准溶液加入到牛奶离心收集的上清液中, 得到加标牛奶。检测牛奶中 H_2O_2 含量的方法同 1.2.4 的方法。

1.2.6 数据处理 各试验均平行测定 3 次, 取其平均值及标准偏差进行分析, 利用 Origin 2019 软件绘图。

2 结果与讨论

2.1 可视化检测原理

通过还原法制备 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料。由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的比表面积非常大, 显著提高沉积在其表面的纳米 Ag 颗粒的抗团聚性能。同时纳米 Ag 颗粒的掺杂又使

得 g-C₃N₄ 材料的光吸收区域得到扩展,从而改变 g-C₃N₄ 材料的能带结构,提高载流子浓度,可以显著提高电子空穴分离率和电子传导能力。基于 Ag/g-C₃N₄ 复合材料具有优异的电子传导能力和协同催化效应,使得其具有良好的类过氧化物酶活性,可用于比色法传感器的构建^[18]。如图 1 所示,过氧化氢化 TMB,在 Ag/g-C₃N₄ 催化下溶液从无色变为蓝色,该反应体系可通过肉眼可视化和紫外分光光度计检测。

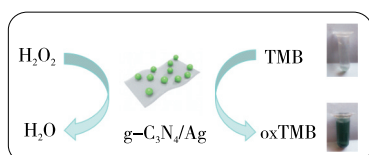


图 1 基于 Ag/g-C₃N₄ 酶催化活性比色法检测过氧化氢示意图

Figure 1 Colorimetric detection for H₂O₂ based on the catalytic activity of Ag/g-C₃N₄

2.2 Ag/g-C₃N₄ 复合材料的表征

通过透射电镜(TEM)和 X 射线衍射仪(XRD)对 Ag/g-C₃N₄ 材料的形貌和晶体结构进行表征。由图 2(a)可知,制备的 g-C₃N₄ 材料呈二维超薄纳米片结构,纳米片为不规则的薄层组成,厚度为纳米级。由图 2(b)可知, g-C₃N₄ 纳米片上有黑色的 Ag 纳米颗粒出现,分布较为均

匀。结合图 2(c)可知,制备的纳米 Ag 粒径主要为 40~60 nm。结果表明,采用超声剥离法成功制备出了 g-C₃N₄ 纳米片,且将纳米银负载在 g-C₃N₄ 纳米片上。

由图 2(d)可知,在 13.2°和 27.5°处出现特征衍射峰,这两个衍射峰是 g-C₃N₄ 的典型特征峰,对应平面内结构堆积(100)和层间结构堆积(002)两个晶面^[19]。在 Ag/g-C₃N₄ 图谱中,在 44.2°和 64.5°出现了两个 Ag 的特征峰,分别对应银晶态的(200)和(220)晶面,由于 Ag 在复合材料中含量低,特征衍射峰强度较弱。

2.3 类过氧化物酶活性分析

如图 3 所示,当反应体系中只有 TMB+H₂O₂ 和 Ag/g-C₃N₄+TMB 时,在 652 nm 处的吸光度值均无吸收峰。这是因为反应体系中只存在 TMB+H₂O₂ 时不会发生显色反应。当反应体系中不添加 H₂O₂ 时,Ag/g-C₃N₄ 也很难将无色的 TMB 氧化为蓝色 ox-TMB。当反应体系中同时加入 Ag/g-C₃N₄、TMB、H₂O₂ 时,Ag/g-C₃N₄ 材料在 H₂O₂ 的帮助下将无色的 TMB 氧化为蓝色 ox-TMB,使得在 652 nm 处出现很强的吸收峰,这一现象证明 Ag/g-C₃N₄ 具有良好的过氧化物酶活性。

2.4 催化机理

过氧化物酶的催化机理主要有两种:电子转移机理和自由基机理,纳米酶反应机理属于自由基机理^[20]。为了探究 Ag/g-C₃N₄ 材料的催化反应机理,采用对苯二甲酸(TA)作为·OH 的捕获探针,对苯二甲酸本身不会发射荧

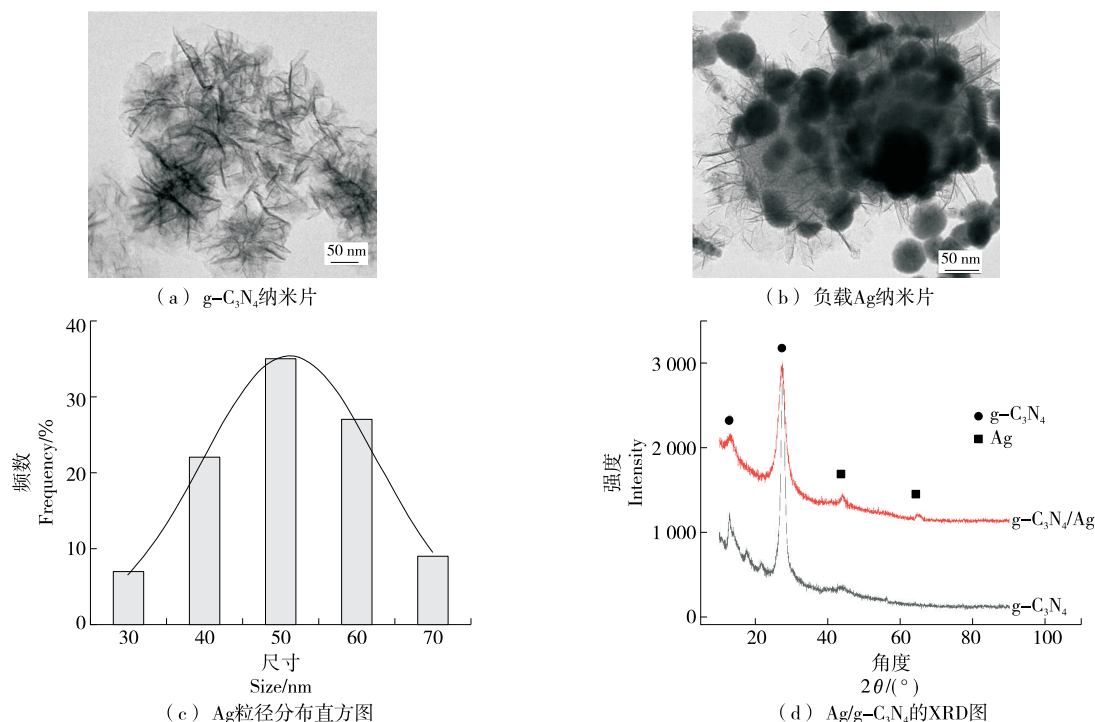


图 2 g-C₃N₄ 纳米片负载 Ag 前后 TEM 图和 Ag/g-C₃N₄ 的 XRD 图

Figure 2 TEM images of g-C₃N₄ nanosheets before and after loading Ag and XRD patterns of Ag/g-C₃N₄

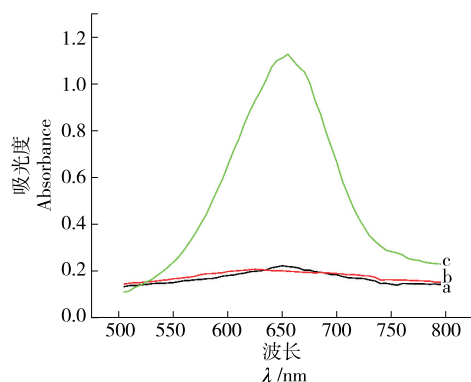
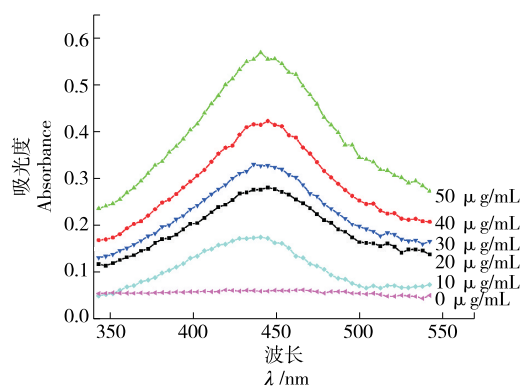
a. TMB+H₂O₂ b. Ag/g-C₃N₄+TMB c. Ag/g-C₃N₄+TMB+H₂O₂

图 3 不同反应体系的吸收光谱

Figure 3 Absorption spectra of different systems

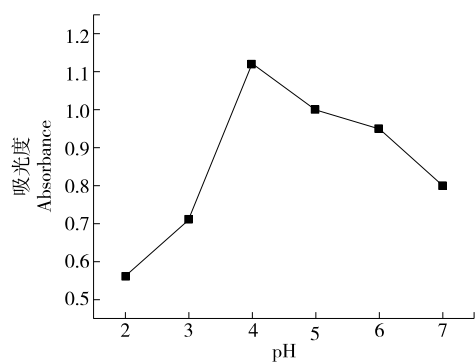
光,被 $\cdot\text{OH}$ 氧化后会生成 2-羟基对苯二酸,该物质具有很强的荧光性质^[21]。如图 4 所示,在 TA、H₂O₂和不同质量浓度 Ag/g-C₃N₄材料体系中,溶液的荧光强度随着 Ag/g-C₃N₄材料质量浓度增加逐渐增加,在 TA+H₂O₂体系中,几乎没有荧光发射。Ag/g-C₃N₄材料催化 H₂O₂产生 $\cdot\text{OH}$,而且分解产生的 $\cdot\text{OH}$ 量与 Ag/g-C₃N₄材料质量浓度成正比。结果证明,Ag/g-C₃N₄材料的催化反应机理属于自由基

图 4 Ag/g-C₃N₄质量浓度对体系荧光吸收谱的影响Figure 4 Influence of Ag/g-C₃N₄ mass concentration on the fluorescence absorption spectrum of the system

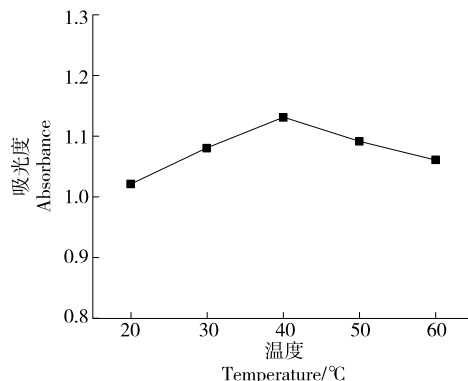
理论。

2.5 反应条件优化

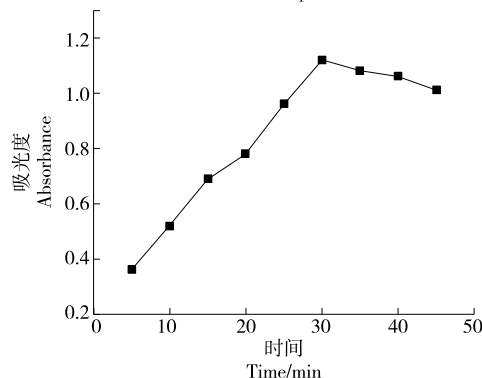
为了探究 Ag/g-C₃N₄材料过氧化物酶活性最佳条件,通过改变反应体系的 pH 值、反应温度、反应时间和 TMB 浓度等影响因素来确定最佳反应条件。如图 5 所示,吸光度随 pH 的增加呈先升高后降低趋势,pH 为 4 时吸光度最高,因此反应的最佳 pH 为 4;吸光度随反应温度的增加呈



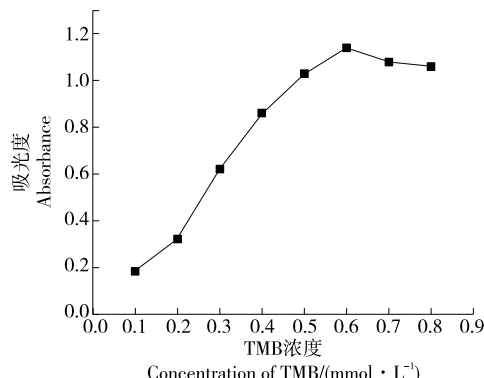
(a) pH



(b) 温度



(c) 时间



(d) TMB 浓度

图 5 各因素对 Ag/g-C₃N₄酶活性的影响Figure 5 Effects of different factors on the enzyme activity of Ag/g-C₃N₄

先升高后降低趋势,反应温度为30℃时吸光度最高,因此酶催化反应的最佳温度为30℃;吸光度随反应时间的增加呈先升高后降低趋势,反应30 min时吸光度最高,因此酶催化反应的最佳时间为30 min;吸光度随TMB浓度的增加呈先升高后降低趋势,TMB浓度为0.6 mmol/L时吸光度最高,因此酶催化反应的最佳TMB浓度为0.6 mmol/L。

2.6 稳态动力学分析

利用酶催化动力学原理,对Ag/g-C₃N₄材料的催化动力学过程进行了研究。固定H₂O₂溶液浓度,TMB浓度在0.08~0.60 mmol/L范围内改变,获得动力学曲线。如图6(a)所示,Ag/g-C₃N₄材料催化H₂O₂氧化TMB的反应速度(v)随着TMB浓度(c_{TMB})的增加先增加后逐渐减

缓,符合Michaelis-Menten动力学模型^[22]。对动力学曲线通过L-B双倒数关系拟合曲线如图6(b)所示, $1/v$ 与 $1/[S]$ 呈线性关系,通过拟合曲线的斜率和截距计算得到米氏常数 K_m 和最大反应速率 v_{max} 。 K_m 值反映酶对底物的亲和力,TMB为底物时 K_m 值为0.61 mmol/L,略高于辣根过氧化物酶(HRP)的 K_m 值0.434 mmol/L^[4,23],说明Ag/g-C₃N₄材料对TMB的亲和力接近于HRP。 v_{max} 是酶促反应最大反应速率, v_{max} 越大证明催化能力越强,曲线最大反应速率为 $7.37 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$,低于HRP的 $10 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ ^[21,24],虽然Ag/g-C₃N₄酶的催化能力相比于HRP略显不足,但足以证明Ag/g-C₃N₄材料具有良好的类过氧化物酶活性。

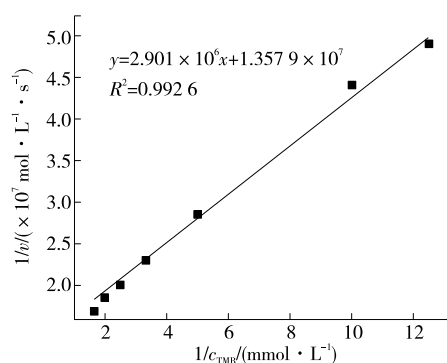
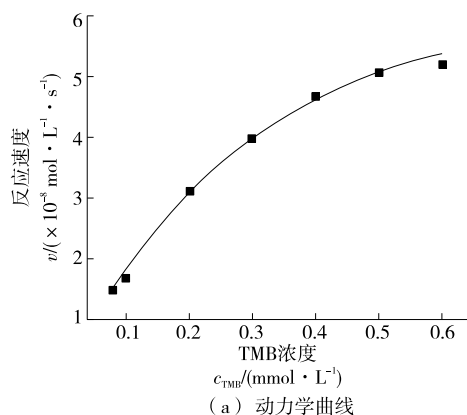


图6 Ag/g-C₃N₄的稳态动力学分析

Figure 6 Steady-state kinetic analysis of Ag/g-C₃N₄

2.7 方法的分析性能

在最佳催化条件下,采用比色法检测不同浓度H₂O₂标准溶液。如图7所示,吸光度随着H₂O₂浓度的增加而变大,试验还发现反应体系的颜色也从浅蓝逐渐变为深蓝色。如图8所示,在10~50 μmol/L浓度范围内,H₂O₂浓度与吸光度呈线性关系,标准曲线线性方程为 $y =$

$0.0105x + 0.973$ ($R^2 = 0.9984$),检出限为0.05 μmol/L ($S/N = 3$)。

2.8 实际样本测定

为了检验该方法在实际样品中的准确性和精密性,选取两份具有代表性的牛奶样品,检测牛奶中的H₂O₂含量。如表1所示,回收率为99.47%~102.83%,显示出良好

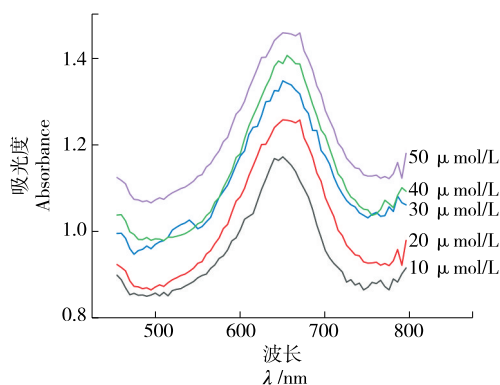


图7 添加不同浓度H₂O₂的吸收光谱

Figure 7 Absorption spectra of different concentrations of H₂O₂

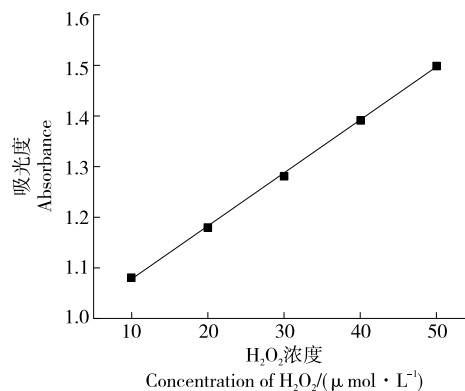


图8 H₂O₂浓度—吸光度线性相关曲线

Figure 8 Linear calibration curves of H₂O₂ concentration and absorbancesystem

的回收性能。在 40, 80, 120 $\mu\text{mol/L}$ 的添加浓度下, 相对标准偏差(RSD)为 0.65%~2.89%, 说明所建立的方法具备高度的可靠性。

表 1 牛奶中 H_2O_2 含量的测定
Table 1 Determination of H_2O_2 content in milk ($n=3$)

样品	加标浓度/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定值/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/%	RSD/%
1	40	41.05 ± 0.008	102.62	2.03
	80	81.43 ± 0.009	101.79	1.89
	120	119.36 ± 0.011	99.47	0.81
2	40	41.13 ± 0.004	102.83	2.89
	80	80.93 ± 0.003	101.16	1.02
	120	120.75 ± 0.012	100.63	0.65

3 结论

通过还原法将纳米 Ag 负载到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片表面, 制备出具有良好类过氧化物酶活性的 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料, 构建了一种用于检测 H_2O_2 的比色检测方法。结果证明, 在最佳反应条件下构建的检测方法具有优异的稳定性和重复性, 用于检测实际牛奶中 H_2O_2 含量时, 检出限为 0.05 $\mu\text{mol/L}$, 回收率为 99.47%~102.83%, 灵敏度和回收率均优于文献[19, 25]报道中纳米酶比色检测 H_2O_2 的试验结果。试验开发的比色检测 H_2O_2 的方法, 满足实际应用要求, 但其灵敏度和抗干扰性还需进一步优化。后续可以开发基于该检测方法的比色检测试纸条, 进一步提高其实际应用能力。

参考文献

[1] 尉枫, 韩晓军. 纳米酶及其在生物医学检测领域的研究进展[J]. 分析化学, 2021, 49(4): 581-592.
WEI F, HAN X J. Nanozymes and their application progress in biomedical detection[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2021, 49(4): 581-592.

[2] 戈明亮, 李越颖, 梁国栋. 纳米酶在传感检测中的应用研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(19): 19 195-19 203.
GE M L, LI Y Y, LIANG G D. Research progress on application of nanozymes in sensory detection[J]. Materials Reports, 2021, 35(19): 19 195-19 203.

[3] 陈怡峰, 张钰, 焦雷, 等. 碳基纳米酶在生物传感中的应用研究进展[J]. 分析化学, 2021, 49(6): 907-921.
CHEN Y F, ZHANG Y, JIAO L, et al. Research progress of carbon-based nanozymes for biosensing[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2021, 49(6): 907-921.

[4] 陈达, 刘美含, 张伟, 等. 具有类过氧化物酶活性的纳米材料在比色分析中的研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(13): 40-53.
CHEN D, LIU M H, ZHANG W, et al. Progress in colorimetric

analysis of nanomaterials with peroxidase-like activity[J]. Materials Reports, 2022, 36(13): 40-53.

[5] 彭孔浩, 彭微, 白安琪, 等. $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ 荧光纳米传感器检测牛奶中过氧化氢[J]. 分析化学, 2024, 52(5): 685-694.
PENG K H, PENG W, BAI A Q, et al. Preparation of a fluorescent nanosensor based on $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ for detection of hydrogen peroxide in milk[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2024, 52(5): 685-694.

[6] 刘紫洋, 胡高爽, 郝建雄, 等. 纳米酶标记免疫分析技术在食品安全检测应用中的研究进展[J]. 食品与机械, 2025, 41(1): 234-242.
LIU Z Y, HU G S, HAO J X, et al. Research progress on immunoassay technology based on nanoenzyme labeling in detection of food safety[J]. Food & Machinery, 2025, 41(1): 234-242.

[7] 王义平, 苏淑芳, 袁亚兰, 等. 纳米材料在食品重金属离子快速检测中的应用研究进展[J]. 食品与机械, 2024, 40(4): 233-240.
WANG Y P, SU S F, YUAN Y L, et al. Research progress of nanomaterials in therapid detection of heavy metal ions in food [J]. Food & Machinery, 2024, 40(4): 233-240.

[8] LIU S G, LIU S Y, YANG S J, et al. A facile fluorescent sensing strategy for determination of hydrogen peroxide in foods using a nanohybrid of nanoceria and carbon dots based on the target promoted electron transfer[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 356: 131325.

[9] THAKUR N, KUMAR M, DAS ADHIKARY S, et al. PVIM- Co_5 POM/MNC composite as a flexible electrode for the ultrasensitive and highly selective non enzymatic electrochemical detection of cholesterol[J]. Chemical Communications, 2019, 55(34): 5 021-5 024.

[10] LI J Y, LIU T Y, LIU S, et al. Bifunctional magnetic nanoparticles for efficient cholesterol detection and elimination via host-guest chemistry in real samples[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2018, 120: 137-143.

[11] DARABDHARA G, BORDOLOI J, MANNA P, et al. Biocompatible bimetallic Au-Ni doped graphitic carbon nitride sheets: a novel peroxidase-mimicking artificial enzyme for rapid and highly sensitive colorimetric detection of glucose[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 285: 277-290.

[12] WU Y R, LIN T R, HUANG J L, et al. Boron-and phenyl-doped graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) nanosheets for colorimetric detection of hydrogen peroxide in soaked foods [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2019, 19(7): 4 220-4 227.

[13] 盖瑞杰. 超薄 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基纳米酶的制备及其用于 H_2O_2 和葡萄糖的检测[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021: 25-36.
GAI R J. Preparation of ultrathin $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -based nanoenzyme and its application in the determination of H_2O_2 and glucose [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021: 25-36.

- [14] 王丽星. 基于 g-C₃N₄@AuNPs 模拟酶检测食品中 Hg²⁺ 的比色新方法研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2018: 44-58.
- WANG L X. Study on the new colorimetric method for detecting Hg²⁺ in food based on g-C₃N₄@AuNPs mimic enzyme[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2018: 44-58.
- [15] 王逸田, 柳婉婷, 曹诗莺, 等. 基于 Pd/g-C₃N₄ 类过氧化物酶检测谷胱甘肽[J]. 分析试验室, 2023, 43(10): 1 462-1 467.
- WANG Y T, LIU W T, CAO Y S, et al. Detection for glutathione by the peroxidase mimetic enzyme based on Pd/g-C₃N₄[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2023, 43(10): 1 462-1 467.
- [16] XU J J, JIANG D P, QIN Y L, et al. C₃N₄ nanosheet modified microwell array with enhanced electrochemiluminescence for total analysis of cholesterol at single cells[J]. Analytical Chemistry, 2017, 89(4): 2 216-2 220.
- [17] PENG Y G, YU X P, YIN W Q, et al. Colorimetric assay using mesoporous Fe-doped graphitic carbon nitride as a peroxidase mimetic for the determination of hydrogen peroxide and glucose[J]. ACS Applied Bio Materials, 2020, 3(1): 59-67.
- [18] WANG X Y, QIN L, LIN M J, et al. Fluorescent graphitic carbon nitride-based nanozymes with peroxidase-like activities for ratiometric biosensing[J]. Analytical Chemistry, 2019, 91(16): 10 648-10 656.
- [19] 马纪, 黄国霞, 李军生, 等. 基于铜离子类过氧化物酶性质可视化比色法检测过氧化氢[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(9): 2 795-2 799.
- MA J, HUANG G X, LI J S, et al. A visual colorimetric method for hydrogen peroxide Detection based on the peroxidase-like properties of Cu(II) [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(9): 2 795-2 799.
- [20] 李雪梅, 公卫景, 秦国超, 等. 基于 Fe₃O₄@CeO₂ 类过氧化物模拟酶的葡萄糖比色传感检测[J]. 分析试验室, 2022, 41(12): 1 545-1 552.
- LI X M, GONG W J, QIN G C, et al. Colorimetric detection of glucose based on the peroxidase-like activity of Fe₃O₄@CeO₂ [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2022, 41(12): 1 545-1 552.
- [21] LONG X, CHEN W Q, LEI C, et al. Ultrafine Pd nanoparticles@g-C₃N₄ for highly efficient dehalogenation of chlorinated environmental pollutant: structure, efficacy and mechanisms[J]. Science of the Total Environment, 2021, 775: 145178.
- [22] YI X T, ZHAO T, WANG F, et al. Palladium nanoparticles supported on exfoliated g-C₃N₄ as efficient catalysts for selective oxidation of benzyl alcohol by molecular oxygen[J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45(30): 13 519-13 526.
- [23] 徐军军, 吴甜甜, 席慧婷, 等. 一种新型过氧化氢传感器的构建及其在牛奶中的应用[J]. 食品工业科技, 2020, 41(22): 253-259.
- XU J J, WU T T, XI H T, et al. Construction of a novel hydrogen peroxide sensor and its application in milk[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(22): 253-259.
- [24] CHEN J, CHEN Q, CHEN J Y, et al. Magnetic carbon nitride nanocomposites as enhanced peroxidase mimetics for use in colorimetric bioassays, and their application to the determination of H₂O₂ and glucose[J]. Microchimica Acta, 2016, 183(12): 3 191-3 199.
- [25] 徐含笑. 新型四氧化三铁纳米模拟酶的合成及比色传感应用[D]. 杭州: 杭州电子科技大学, 2020: 27-38.
- XU H X. The preparation of ferric oxide nanozymes and their application in colorimetric biosensor[D]. Hangzhou: Hangzhou Dianzi University, 2020: 27-38.